ÜBER

METACHLORPHENOL

UND DESSEN

NITRODERIVATE.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

AN DER

UNIVERSITÄT ROSTOCK

VON

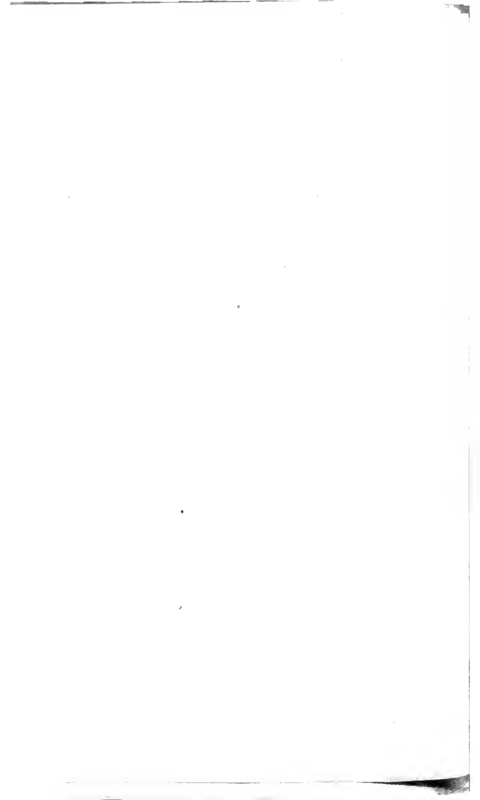
HEINRICH MÜLLER

AUS HERSFELD.

HALLE,

BUCHDRUCKEREI DES WAISENHAUSES.

1873.



SEINEM BRUDER

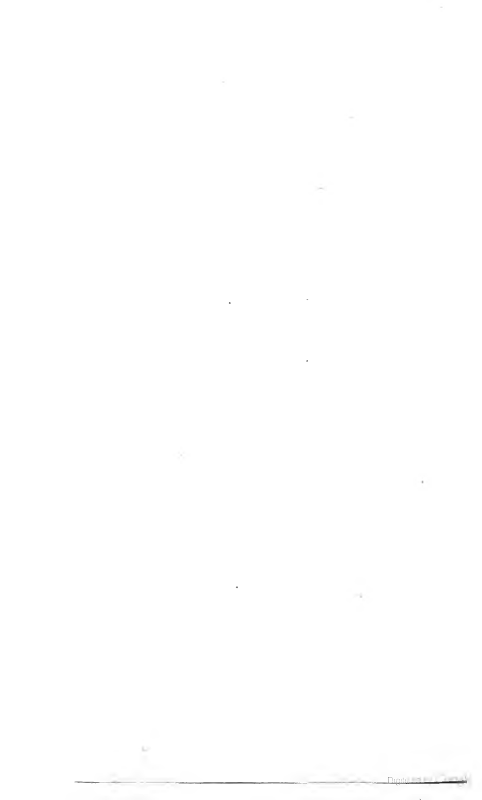
DEM

BAUMEISTER CARL MÜLLER

IN SAARLOUIS

IN HERZLICHER LIEBE

GEWIDMET.



Vorliegende Arbeit, welche ich der hohen philosophischen Facultät der Universität Rostock zur Erlangung der Doctorwürde vorzulegen die Ehre habe, zerfällt in drei ineinandergreifende Abtheilungen.

Erstens behandelt sie die Untersuchung der Chlor- und Chlornitroderivate des Orthonitrophenols. Zu der Zeit, als ich diese Arbeit begonnen hatte, waren die Untersuchungen Armstrongs (Zeitschrift f. Chemie 1871. 516—522, 590—592, 677—679 und Chem. Soc. J. 10, 12. Chem. Soc. J. (2) 9, 11. 12 und 10, 93) über diesen Gegenstand noch nicht bekannt.

Zweitens habe ich die Arbeiten von Schmitt (Berl. Berichte 1, 67) über ein isomeres Chlorphenol — dargestellt aus flüchtigem Nitrophenol, so dass das Chlor an die Stelle der Nitrogruppe gesetzt wird — wiederholt. Schmitt hatte auf diese Weise nur äusserst geringe Mengen

dieses Chlorphenols erhalten und es weiter gar nicht untersucht. Ich habe diese Lücke ausgefüllt.

Endlich drittens habe ich dieses neue Chlorphenol unter den Producten der Einwirkung von soviel Chlor auf Phenol, dass sich fast nur Monochlorphenol bilden konnte, aufgesucht, gefunden und eingehend studirt.

Den Ausgangspunkt zu beiden Theilen meiner Arbeit bildeten die zwei isomeren Mononitrophenole.

Ihre Darstellung und Eigenschaften sind bekannt.

Ich bediente mich zu ihrer Darstellung der Methode von Cook und Schmitt*) und trug allmälig und unter Vermeidung von Erwärmung 5 Pfd. farblose krystallisirte Carbolsäure in 10 Pfd. Salpetersäure von 1,34 sp. G., die vorher mit 20 Pfd. Wasser verdünnt war. Nachdem alles Phenol eingetragen, liess ich das Gemisch noch einen Tag auf einander wirken, sammelte dann das am Boden des Gefässes liegende schwarzbraune Oel, das theilweise mit gelben Krystallen durchsetzt war, wusch es wiederholt mit kaltem Wasser aus und unterwarf es der Destillation im Dampfstrome. Ich destillirte so lange, als noch nennenswerthe Antheile flüchtigen Nitrophenols übergingen; dann brachte ich den Rückstand in einen grossen Kessel und trieb durch Kochen mit viel Wasser die letzten Reste flüchtigen Nitrophenols in die Luft.

Im Rückstand hatte ich nun die nicht flüchtige Modification des Nitrophenols, das Ortho- oder auch Iso-Nitrophenol.

Um dieses rein zu erhalten kochte ich den Rückstand wiederholt mit viel Wasser aus, nahm mit Hülfe eines Glas-Hebers die klare Lösung kochend ab, bei deren Erkalten sich das Orthonitrophenol in langen, theils weissen, theils braungefärbten Nadeln ausschied. Zur vollständigen

*) Kekulé Benzolderivate S. 292.

Reinigung kochte ich es unter Wasser vertheilt mit überschüssigem Aetzbaryt, filtrirte ab, fällte aus dem Filtrat den überschüssigen Aetzbaryt durch Einleiten von Kohlensäure aus, kochte die jetzt von Aetzbaryt befreite Lösung mit gereinigter Thierkohle, filtrirte heiss und stellte kalt; das Orthonitrophenol-Baryum krystallisirte in grossen zolllangen gelben Säulen. Diese wurden gesammelt, gewaschen, in heissem Wasser gelöst und durch Salzsäure zersetzt. Das Orthonitrophenol schied sich grösstentheils als Oel ab, welches nach dem Erkalten erstarrte, und die erkaltete überstehende Flüssigkeit war mit langen weissen Nadeln von Orthonitrophenol durchsetzt. Ich krystallisirte das mit Wasser gewaschene Orthonitrophenol nochmals aus kochendem Wasser und erhielt es dann als rein weisse Nadeln.

Das flüchtige Nitrophenol krystallisirte ich einmal aus heissem Alkohol und erhielt es in kurzen gelben Prismen, die bei 45° schmolzen.

Einführung von Chlor und der Nitrogruppe in Orthonitrophenol.

Beim Beginn dieser Arbeit waren die Untersuchungen von Armstrong*) über diesen Gegenstand noch nicht bekannt. Ich werde, da diese Arbeiten inzwischen veröffentlicht sind, hier auch nur soviel anführen als nöthig ist, dieselben zu bestätigen, jedoch auch einige neue Thatsachen. Zunächst wollte ich Orthonithrochlorphenol darstellen. Ich löste hierzu Orthonitrophenol in kochendem Wasser und leitete in die heisse Lösung solange Chlor, bis sich ein gelbliches, auch nach dem Erkalten flüssigbleibendes Oel auf dem Boden des Kolbens ablagerte.

Es ist schwer, wenn nicht unmöglich, hier grade 1 Atom Chlor einzuführen nnd es ergab sich aus den untersuchten Producten, dass sich ein Theil des Orthonitrophenols auch

*) Chem. Soc. J. 10. 12; 10, 93; 9. 1112. Zeitschrift für Chemie 1871, 516—522, 590—592, 677—679.

schon in Dichlornitrophenol umgewandelt hatte, während gleichzeitig noch unverändertes Orthonitrophenol vorhanden war, doch war die Ausbeute an Orthonitrochlorphenol reichlich genug um die Arbeit durchführen zu können.

Dio gechlorte wässrige Lösung verdampfte ich, nachdem ich sie von dem am Boden liegenden Oel getrennt hatte, auf dem Dampfbade auf cca. 100 ccm. ein, liess erkalten, vereinigte das daraus abgeschiedene Oel nebst den entstandenen Krystallen mit obigem zurückgestelltem Oelo und verwandelte es durch Kochen mit Wasser und chemisch reinem kohlensaurem Baryum nebst Thierkohle in Baryumsalze.

Aus dem heissen Filtrat schieden sich zunächst lange, rothe, platte Nadeln ab, die als das Seyfarth'sche*) Dichlornitrophenol erkannt wurden. Beim weiteren Verdampfen erhielt ich lange, dunkelgelbe, glänzende Nadeln; diese stellten sich als das gesuchte Orthonitrochlorphenol-Baryum heraus, endlich war in der Mutterlauge auch noch etwas unverändertes Orthonitrophenol als Baryumsalz vorhanden.

a) *Orthonitrochlorphenol.*

Die dunkelgelben, glänzenden Nadeln wurden noch einigemal aus heissem Wasser umkrystallisirt, dann in heissem Wasser gelöst und mit Salzsäure zersetzt.

Nach dem Erkalten war aus der Flüssigkeit das Orthonitrochlorpheno theilweise in milchweissen Nadeln angeschossen, theilweise als erstarrtes Oel vorhanden; es wurde aus heissem Wasser umkrystallisirt.

Orthonitrochlorphenol, $C^6H^4(NO^2)ClO$, scheidet sich aus seiner Lösung in heissem Wasser theils als allmälig erstarrendes Oel, theils in milchweissen seideglänzenden Nadeln ab. Es ist etwas flüchtig mit Wasserdämpfen, schmilzt bei 110 bis 111°.

---

*) Annalen d. Chemie u. Ph. 7 Suppl. Bd, 196 u. fgd.

Das Orthonitrochlorphenol ist identisch mit dem zuerst von Faust*) aus dem bei 111° schmelzenden β Chlordinitrophenol, durch Herausnehmen einer Nitrogruppe erhaltenen β Chlornitrophenol.

Orthonitrochlorphenol-Baryum.

$(C^6H^3NO^2ClO)^2Ba + 7H^2O$.

Krystallisirt aus seiner heissen wässerigen Lösung in langen, glänzenden, dunkelgelben Nadeln; es ist leicht löslich in Wasser und wird nach dem Austreiben des Krystallwassers dunkelrothgelb.

1,311 g. verloren bei 150° 0,263 Wasser = 20,06 %.

0,3475 g. wasserfreies Salz gaben 0,17 g. SO^4Ba = 0,0999 g. Ba = 28,74 %.

Berechnet.		Gefunden.
$(C^6H^3NO^2ClO)^2$	= 345.	
Ba	137 = 28,42.	28,74.
	482	
$7H^2O$	= 126 = 20,72.	20,06.
	608	

Orthonitrochlorphenol-Silber.

$C^6H^3NO^2ClOAg$.

Aus dem Baryumsalz durch salpetersaures Silber und Umkrystallisiren des entstandenen rothen Niederschlags aus heissem Wasser dargestellt. Es ist schwer löslich in heissem Wasser nnd krystallisirt daraus in kupferbraunen kurzen Nadeln.

Orthonitrodichlorphenol.

$C^6H^3Cl^2NO^2O$.

Dieses Orthonitrodichlorphenol ist zuerst von Seyfarth**) dargestellt und eingehend untersucht worden. Ich will hier nur eine Modification seines Baryumsalzes beschreiben.

---

*) Zeitschrift f. Chemie 1871, 339.

**) Annalen f. Chem. u. Ph. 7 Sppl. Bd. 196 u. f.

Seyfarth beschreibt sein Baryumsalz als in rothen, platten Nadeln mit 4 At. Wasser krystallisirend und erwähnt, dass es mitunter auch in gelben Nadeln krystallisire, dass aber die Zusammensetzung beider Krystallformen dieselbe sei.

Erstere Angabe für die rothe Modification kann ich bestätigen.

0,870 g. verloren bei 170° = 0,095 = 10,92 %.

0,775 wasserfreies Salz gaben 0,325 SO^4Ba = 0,1911 g. Ba = 24,66 %.

	Berechnet.		Gefunden.
$(C^6H^2Cl^2NO^2O)^2$ =	414		
Ba	137	= 24,68.	24,66.
	551		
$4H^2O$	72	= 11,56.	10,92.
	623		

Dagegen habe ich die reingelbe Modification mit 8 At. Krystallwasser zusammengesetzt gefunden.

0,552 g. der gelben Modification verloren bei 170° = 0,109 g. Wasser = 20,88 %.

1,2015 g. verloren bei 170° 0,248 g. Wasser = 20,64 %.

0,413 g. wasserfreies Salz gaben 0,172 SO^4 Ba = 0,1011 Ba = 24,3 %.

	Berechnet.		Gefunden.	
$(C^6H^2Cl^2NO^2O)^2$ =	414			
Ba	137	= 24,68.	24,3.	
	551			
$8H^2O$	144	= 20,72.	20,88.	20,64.
	695			

Diese reingelbe Modification des Baryumsalzes geht durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser oft nur in die rothe Modification über. Oft erhielt ich beide Modificationen nebeneinander.

Die rothe, schwerer lösliche, setzte sich zuerst aus der wässrigen Lösung in platten Nadeln ab, dann schied sich, aber erst nach einigen Stunden, die gelbe Modification in langen, rein gelben Nadeln aus.

Durch Umkrystallisiren der rein gelben Form aus heissem Wasser erhält man anfangs wieder die rothe Form und erst nach einigen Stunden erscheint die gelbe.

Ebenso entstehen durch Umkrystallisiren der rein rothen Form aus heissem Wasser anfangs nur rothe, später auch gelbe Krystalle. Will man die eine oder die andere Form rein erhalten, so muss man den Augenblick wahrnehmen, wo die rothe Form grösstentheils auskrystallisirt ist und jetzt die Mutterlauge abgiessen, aus welcher sich dann die reingelbe Form abscheidet. Das Erscheinen der einen oder der andern Modification liegt an der Concentration der Lösung, die rothe Modification ist schwerer löslich und erscheint deshalb beim Krystallisiren zuerst.

Man sieht bei diesen zwei Modificationen des Baryumsalzes sehr schön, wie die rothe Modif. mit 4 At. Krystallwasser und die gelbe mit 8 Atomen bereits als solche in der Lösung vorhanden sind. Anfangs ist die Lösung des Baryumsalzes roth und setzt nur rothe Krystalle ab; sind diese ausgeschieden, dann nimmt die Lösung eine gelbe Farbe an und setzt dann nur gelbe Krystalle ab.

Aus beiden Modificationen wurde übrigens die reine Säure abgeschieden und ihr Schmelzpunkt bestimmt, dieser lag stets bei 125°.

Die Säure zersetzt sich beim Schmelzen in einen rothen Körper*), wie schon Seyfarth (l. c.) erwähnt hat, unter Ausstossung riechender Gase. Dies Verhalten ist für diese Säure sehr characteristisch.

Orthonitrochlornitrophenol.

$C^6H^3(NO^2)Cl(NO^2)O$.

Lässt man auf das Orthonitrochlorphenol Salpetersäure von 1,36 sp. G. wirken, so tritt noch eine Nitrogruppe ein.

---

*) Orthonitrodichlorphenol zerfällt beim Schmelzen nach Armstrong (l. c.) folgender Weise: $2\,C^6H^3NO^2Cl^2OH = 2\,C^6H^2Cl^2O^2 + H^2O + N + NO$.

Dies so erhaltene Orthonitrochlornitrophenol krystallisirt aus heissem Wasser in gelblichen Blättchen, aus Chloroform in irregulären sechsseitigen Tafeln, die bei 111° schmelzen. Es ist identisch mit dem zuerst von Faust und Saame*) beschriebenen β Chlordinitrophenol.

Zur weiteren Bestätigung der Identität wurde noch das Baryumsalz dargestellt.

Orthonitrochlornitrophenol-Baryum.

$(C^6H^2NO^2ClNO^2O)^2 Ba + 9-10 H^2O.$

Dies Baryumsalz wurde durch Kochen der reinen Säure mit Wasser und reinem kohlensaurem Baryum dargestellt. Es krystallisirt aus heissem Wasser in kurzen, gelben Prismen, die nach dem Anstreiben des Krystallwassers ziegelroth werden. Auf seinen schwankenden Krystallwassergehalt werde ich später zu sprechen kommen.

1,093 g. verloren bei 150° 0,251 g. Wasser = 22,96%.

0,229 g. wasserfreies Salz gaben 0,0915 SO^4Ba = 0,0538 Ba = 23,49 %.

Berechnet.		Gefunden.
Ba	137 = 23,95.	23,49.
$9H^2O$	162 = 22,07.	22,96.

Chlorphenol aus flüchtigem Nitrophenol.

Schmitt macht eine Mittheilung**), wonach es ihm gelungen war das flüchtige Nitrophenol durch Reduction zu Amidophenol, Ueberführung dieses in Diazophenol, Verwandeln des letztern in das salzsaure Platindoppelsalz und endlich durch trockne Destillation dieses, ein neues Chlorphenol zu erhalten.

Seine Angaben über dies Chlorphenol sind sehr spärlich; er giebt nur an, dass dieses Chlorphenol einen eigenthümlichen, angenehmen, aromatischen Geruch besitze, zwischen

*) Annal. d. Chemie u. Ph. 7 Suppl. Bd. 196.

**) Berichte der deutschen chemischen Gesellsch. 1. 67.

175 und 180 siede, eine etwas dicke ölartige Flüssigkeit sei, die in den geringen Mengen, die ihm zur Verfügung standen, nicht krystallisirt werden konnte.

Ich habe diese Arbeit wiederholt und theile hier die Resultate derselben mit.

Zunächst reducirte ich reines flüchtiges Nitrophenol mit der berechneten Menge Zinn und Salzsäure zu Amidophenol.

$$C^6H^5NO^2O + 3H^2 = C^6H^5NH^2O + 2H^2O.$$

Aus der mit Wasser verdünnten Lösung entfernte ich das Zinn durch Einleiten von Schwefelwasserstoff, filtrirte von dem entstandenen Schwefelzinn ab und dampfte die Lösung auf dem Wasserbad zur Krystallisation ein.

Salzsaures Amidophenol krystallisirte in etwas grauen Nadeln aus (in Folge geringer Zersetzung).

Dieses Amidophenol ist durch die Arbeiten von Schmitt und Cook*) genügend bekannt, ich unterlasse desshalb die Anführung seiner Eigenschaften, sowie der des gleich folgenden Diazophenols und dessen salzsauren Platindoppelsalzes.

Zur Ueberführung des Amidophenols in Diazophenol benutzte ich die vortreffliche Vorschrift von Schmitt.**)

Ich löste das salzsaure Amidophenol in absolutem Alkohol, der mit salpetriger Säure gesättigt war, und kühlte mit Eiswasser ab, hierauf wurde die Lösung mit soviel Aether versetzt, dass sie sich trübte und darauf 24 Stunden sich selbst überlassen. Während dieser Zeit hatte sich das salzsaure Diazophenol in kleinen Prismen abgeschieden. Mitunter erhielt ich dies salzsaure Diazophenol in grossen, gelblichen, wohlausgebildeten Rhomboëdern, in dieser Form erhielt es Schmitt ebenfalls (l. c.).

Das salzsaure Diazophenol ist leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Zunächst verwandelte ich es in das salzsaure Platindoppelsalz durch Auflösen in wenig Wasser und Versetzen mit überschüssigem Platinchlorid. Es entstand sofort ein

---

*) Kekulé Benzolderivate 314.

**) Berichte der deutsch. chem. Gesellsch. 1, 67.

gelber krystallinischer Niederschlag von salzsaurem Diazophenol-Platinchlorid; dieser wurde getrocknet und in einer kleinen Retorte destillirt.

Schmitt (l. c.) erhielt so sein bei 175—180° siedendes Chlorphenol. Mein so erhaltenes Chlorphenol, siedete zwischen 175 und 195°, doch gelang es nach einigen fractionirten Destillationen leicht einen bei 175—177° siedenden Theil zu isoliren, der sich bei der weiteren Untersuchung als das gesuchte Chlorphenol zu erkennen gab.

Dies Chlorphenol ist ein farbloses Oel, besitzt den eigenthümlichen, unangenehmen und anhaftenden Geruch der gechlorten Phenole im Allgemeinen; es erstarrt in einer Kältemischung bei — 15° noch nicht.

0,350 g. gaben beim Verbrennen mit chromsaurem Blei 0,699 g. CO^2 und 0,139 g. H^2O.

Berechnet.		Gefunden.
C^6 — 72	= 56,03.	54,03.
H^5 — 5	— 3,89.	4,41.
Cl = 35,3	— 27,63.	
O — 16.		
128,5.		

Man sieht aus der Analyse, dass das Chlorphenol noch etwas Wasser enthielt; es war mir aber bei der geringen Menge, die ich besass, unmöglich, noch weiter zu entwässern.

Chlordinitrophenol.

$C^6H^3Cl(NO^2)^2O$.

Ein Theil des Chlorphenols wurde allmälig in Salpetersäure von 1,36 sp. G. eingetragen, die ausgeschiedene gelbe Masse gesammelt, gewaschen und durch Kochen mit kohlensaurem Baryum und Wasser in das Baryumsalz verwandelt.

Ein Theil des Baryumsalzes wurde wieder in heissem Wasser gelöst, mit überschüssiger Salzsäure zersetzt, die ausgeschiedene Säure gesammelt, getrocknet und aus Chloroform krystallisirt. Sie krystallisirte in irregulären sechsseitigen Tafeln und schmolz bei 111°.

Diese Eigenschaften hat das zuerst von Faust nnd Saame*) beschriebene β Chlordinitrophenol nnd das von mir in diesem ersten Abschnitt durch Nitriren von Orthonitrochlorphenol erhaltene Orthonitrochlornitrophenol.

Die Zusammensetzung und Eigenschaften des Barynmsalzes bestätigen noch die Identität.

1,163 g. Chlordinitrophenol-Baryum verloren bei 170° 0,277 Wasser = 23,82 %.

0,2985 g. wasserfreies Salz gaben 0,12 g. SO^4Ba = 0,0705 Ba = 23,62 %.

Berechnet.		Gefunden.
Ba	137 = 23,95.	23,62.
$9H^2O$	162 = 22,07.	23,82.

Metachlorphenol.

Das Auftreten isomerer Nitro- und Snlfo-Phenole bei der Einwirkung von Salpetersäure bezw. Schwefelsäure auf Phenol machte es in hohem Grade wahrscheinlich, dass anch bei der Einwirkung von der entsprechenden Menge Chlor auf Phenol zwei isomere Chlorphenole auftreten würden. Unterstützt und bis zur Gewissheit erhoben wnrde diese Vermnthung dadnrch, dass das Chlordinitrophenol, welches ich durch Nitriren des im vorhergehenden Abschnitt beschriebenen nur aus flüchtigem Nitrophenol erhaltenen Chlorphenol vom Siedepunkt 175,5 — 177° erhalten habe, das s. g. β Chlordinitrophenol von 111° Schmelzpunkt ist, welches Faust und Saame unter den Produkten der Nitrirung von rohem Monochlorphenol fanden.

Die Letzteren vermuthen anch in ihrer Abhandlung**) dass ihr β Chlordinitrophenol von einem isomeren noch unbekannten Chlorphenol abstamme.

500 g. reines krystallisirtes Phenol wurden geschmolzen und ohne abzukühlen soviel trocknes Chlor hineingeleitet, bis

*) Annal. d. Chem. u. Ph. 7 Sppl. Bd. 196 u. f.
**) Annal. d, Chem. u. Ph. 7 Sppl. Bd. 196.

das Gewicht des Phenols um 200 g. zugenommen hatte; es sind dies einige Gramm Chlor mehr, als zur Bildung von Monochlorphenol nöthig ist. Das rohe Monochlorphenol stellte ein rothes nicht festwerdendes Oel dar; es wurde der Destillation unterworfen und destillirte zwischen 180 und 220° über; der zwischen 180 und 200° siedende Theil wurde für sich aufgefangen und wiederholt fractionirt: Es gelang mir nach oft wiederholten fractionirten Destillationen 50 g. eines Productes zu erhalten, das constant bei 175,5—177° siedete und sich als das gesuchte Monochlorphenol zu erkennen gab.

0,397 g. Chlorphenol gaben beim Verbrennen mit chromsaurem Blei

0,812 g. CO^2 = 55,78 % C und
0,144 g. H^2O = 4,03 % H

	Berechnet.		Gefunden.
C^6	— 72	= 56,03.	55,78.
H^5	— 5	3,89.	4,03.
Cl	— 35,5	— 27,63.	
O	— 16,		
	128,5		

Dieses Monochlorphenol ist eine ölige Flüssigkeit, die selbst bei — 15 nicht erstarrt. Es besitzt den unangenehmen, anhaftenden Geruch der gechlorten Phenole im Allgemeinen; überhaupt dieselben Eigenschaften wie das Chlorphenol, welches Schmitt*) zuerst gefunden und ich im vorhergehenden Abschnitt eingehender beschrieben habe. Auch die Nitroproducte beider Chlorphenole sind identisch.

Dies Chlorphenol enthält also das Chlor an derselben Stelle, an welcher im flüchtigen Nitrophenol die Nitrogruppe steht. Man vermuthete bis jetzt, dass die Nitrogruppe im flüchtigen Nitrophenol die Metastellung einnähme, ohne jemals einen Beweis dafür gehabt zu haben; diese Lücke habe ich ausgefüllt.

Aetzkali wurde in wenig Wasser gelöst in einer grossen Silberschale eingekocht, etwa der vierte bis sechste Theil

*) Berichte der deutsch. chem. Gesellsch. 1, 68.

vom angewandten Aetzkali Chlorphenol hineingetragen und noch weiter eingekocht, bis das Gemisch anfing sich stark zu bräunen.

Jetzt unterbrach ich die Schmelzung, liess erkalten, löste den Inhalt der Silberschale in destillirtem Wasser, übersättigte mit verdünnter Schwefelsänre, liess die Lösnng einige Tage stehen, filtrirte dann von dem ausgeschiedenen Harze ab und schüttelte das Filtrat wiederholt mit Aether aus.

Beim Abdestilliren des abgesonderten Aethers blieb ein brauner Rückstand, ich nahm ihn in Wasser auf und fällte mit Bleiessig. Der Bleiniederschlag wnrde auf einem Filter gesammelt, mit Wasser abgewaschen, unter Wasser vertheilt, durch Schwefelwasserstoff zersetzt und abfiltrirt, das Filtrat wurde auf dem Wasserbad eingedampft und der Rückstand dnrch Papier sublimirt. Es sublimirten weisse Täfelchen, die bei 106° schmolzen.

Der Schmelzpunkt des reinen Brenzkatechin liegt allerdings bei 111—112°*), allein alle andern Eigenschaften sprachen dafür, dass das Sublimat Brenzkatechin sei.

Kleine Verunreinignngen, die bei solch geringen Mengen schwer zu entfernen sind, werden den Schmelzpunkt um 5 bis 6° herunter gedrückt haben. Das Brenzkatechin war leicht löslich in Wasser, gab mit Eisenchloridlösnng die characteristische dunkelgrüne Färbung, die sich auf Zusatz von doppelkohlensaurem Natron in eine violette umwandelte. Silberlösnng in die Brenzkatechinlösnng getröpfelt, wnrde sofort reducirt und schied sich ein schwarzes Pulver aus.

Durch Vermischen einer wässrigen Lösung des Brenzkatechins mit einer wässrigen Lösung von essigsanrem Blei erhielt ich Brenzkatechinblei als weissen in Wasser schwer löslichen Niederschlag; er wurde abfiltrirt, mit Wasser abgewaschen und getrocknet, hierbei färbte er sich etwas dunkel.

0,1245 g. Brenzkatechin-Blei bei 100° getrocknet, wobei es 0,0005 an Gewicht verlor, gaben 0,1195 g. SO^4Pb = 0,08164 Pb = 65,57 %.

*) Fittich, organ. Chem. 280; Kekulé, Benzolderivate 375.

Berechnet.	Gefunden.
$C^6 = 72.$	
$H^4 - 4.$	
$O^2 - 32.$	
Pb 207 = 65,71.	65,57.
315.	

Hiermit ist der Uebergang des bei 175,5 — 177° siedenden Chlorphenols in Brenzkatechin und so die Metastellung dieses Chlorphenols bewiesen.

Dieses Metachlorphenol trug ich allmälig in Salpetersäure von 1,36 sp. G., die vorher mit gleichen Theilen Wasser verdünnt war. Die Salpetersäure wirkte sehr milde auf das Chlorphenol ein; es sank znerst als rothes Oel nieder und war nach 24 Stunden in eine feste Krystallmasse umgewandelt. Diese wnrde herausgenommen, gewaschen und durch Kochen mit kohlensanrem Barynm und Wasser in das Baryumsalz übergeführt. Es hielt nicht schwer in der krystallisirenden Lösung alsbald zwei Baryumsalze zu erkennen.

Das eine krystallisirte in rothen Warzen nnd war äusserst schwerlöslich in kaltem wie in heissem Wasser; es krystallisirte aus seiner heiss gesättigten Lösung nach dem Erkalten derselben kaum aus, es ist also in heissem Wasser nicht viel löslicher als in kaltem.

Das zweite Barynmsalz krystallisirte aus der Mutterlauge in dunkelgelben, glänzenden Nadeln.

Diese Salze gaben sich bei weiterer Untersnchnng als die Baryumsalze zweier isomerer Monochlormononitrophenole zu erkennen.

Ich werde das erstere ans dem schwerlöslichen Barynmsalz abgeschiedene Chlornitrophenol als Metachlornitrophenol und das zweite aus dem leichtlöslichen Baryumsalz als Metachlororthonitrophenol beschreiben; letzteres ist durch die Arbeiten von Faust*) bereits bekannt gewesen, das erstere ist dagegen noch neu.

*) Zeitschrift f. Chemie 1871, 339.

Metachlornitrophenol.
$C^6H^4ClNO^2O$.

Das Metachlornitrophenol schcidet sich aus seiner heissen wässrigen Lösung theils in gelben Tropfen theils in weissen feinen Nadeln ab. Es ist leicht löslich in Chloroform und krystallisirt darans schlecht in gelben platten Nadeln. Im heissen Wasser ist es schwer löslich. Mit Wasserdämpfen ist es sehr flüchtig. Es hat einen starken safranartigen Geruch und schmilzt bei 70°.

0,1965 g. Metachlornitrophenol gaben beim Glühen mit Aetzkalk etc. 0,166 g. AgCl = 0,04106 Cl = 20,89 %.

Berechnet.	Gefunden.
C^6 — 72.	
H^4 — 4.	
Cl — 35,5 = 20,46.	20,89.
NO^2 46.	
O 16.	
173,5.	

Metachlornitrophenol-Kalinm krystallisirt in dunkelrothen, glänzenden, langen, platten Nadeln und ist leicht löslich in Wasser.

Es wurde dargestellt durch heisses Anflösen der reinen Säure in einer Lösung von kohlensaurem Kalium.

Metachlornitrophenol-Calcium
$(C^6H^3ClNO^2O)^2Ca + H^2O$

bildet rothbraune kurze Prismen, die oft warzig gruppirt und in Wasser ziemlich schwer löslich sind. Es wurde dargestellt durch Kochen der reinen Säure mit reinem kohlensaurem Calcium und Wasser.

1,367 g. verloren bei 175° 0,076 g. Wasser = 5,56 %.

0,916 g. verloren bei 175° 0,044 g. Wasser = 4,8 %.

0,448 g. wasserfreies Salz gaben 0,1635 g. SO^4Ca = 0,0481 g. Ca = 10,73 %.

Berechnet.		Gefunden.
$(C^6H^3ClNO^2O)^2 = 345,$		
Ca	$40 = 10{,}4\%$.	10,73.
	385	
H^2O	$18 = 4{,}46\%$.	5,56. / 4,8 —
	403.	

Metachlornitrophenol-Baryum
$(C^6H^3ClNO^2O)^2Ba + H^2O$

bildet kupferbraune kurze Blätter, die meistens zu kleinen Warzen vereinigt sind; die Löslichkeitsverhältnisse in Wasser habe ich bereits oben angegeben, ebenso die Darstellung dieses Salzes.

0,783 g. verloren bei 170° 0,031 g. Wasser = 3,96 %.

0,335 g. wasserfreies Salz gaben 0,162 g. SO_4Ba = 0,0952 Ba = 28,42 %.

Berechnet.		Gefunden.
$(C^6H^3ClNO^2O)^2 = 345.$		
Ba	$137 = 28{,}42$.	28,42.
	482.	
H^2O	$18 = 3{,}6$.	3,96.
	500.	

Metachlornitrophenol-Silber
$C^6H^3ClNO^2OAg$

bildet karmoisinrothe, glänzende Blättchen, die in Wasser schwer löslich sind. Es wurde dargestellt durch Vermischen einer wässrigen Lösung des Calciumsalzes mit salpetersaurem Silber und Umkrystallisiren des entstandenen gut ausgewaschenen Niederschlags aus heissem Wasser.

0,506 g. verloren bei 120° 0,003 g. Wasser und gaben 0,258 g. AgCl = 0,1942 Ag = 38,61 %.

Berechnet.		Gefunden.
$C^6H^3ClNO^2O = 172{,}5.$		
Ag	$108 = 38{,}54.$	38,61.

Metachlororthonitrophenol.
$C^6H^4ClNO^2O.$

Metachlororthonitrophenol scheidet sich aus seiner Lösung in Wasser theils in milchweissen glänzendon Nadeln, theils als allmälig erstarrendes Oel aus.

Es ist etwas flüchtig mit Wasserdämpfen und schmilzt bei 110—111°. —

Es ist identisch mit dem zuerst von Faust*) aus dem bei 111° schmelzenden βChlordinitrophenol durch Herausnehmen einer Nitrogruppe erhaltene βChlornitrophenol. Später erhielt es auch Armstrong**) durch Einleiten von Chlor in Orthonitrophenol. In dem ersten Theil dieser Arbeit habe ich dieses Metachlororthonitrophenol ebenfalls auf die Weise wie Armstrong erhalten,

0,293 g. gaben beim Glühen mit Aetzkalk etc. 0,233 AgCl = 0,0576 Cl = 19,7 %.

Berechnet.	Gefunden.
Cl: 20,46 %.	19,7.

Metachlororthonitrophenol-Kalium.
$C^6H^3ClNO^2OK + H^2O$

bildet braune kurze Nadeln, die in Wasser leicht löslich sind. Es wurde erhalten durch Kochen der reinen Säure mit einer wässerigen Lösung von kohlensaurem Kalium.

0,764 g. verloren bei 145° 0,055 g. Wasser = 7,19 %.

---

*) Zeitschrift f. Chemie 1871, 339.

**) Daselbst 1871, 591.

1,681 g. einer anderen Krystallisation verloren bei 150°
0,152 g. Wasser = 9,04 %.

0,456 g. wasserfreies Salz gaben 0,189 SO4K = 0,0848 g. K = 18,59 %.

Berechnet.			Gefunden.
$C^6H^3ClNO^2O = 172{,}5.$			
	Ka	39,1 = 18,46.	18,59.
		211,6	
	H^2O	18 = 7,84	7,19.
		229,6.	9,04.

Metachlororthonitrophenol-Natrium

krystallisirt in gelben, in Wasser leicht löslichen Nadeln.

Metachlororthonitrophenol-Calcium

$(C^6H^3ClNO^2O)^2Ca + 4\,H^2O$

krystallisirt aus heissem Wasser in rein gelben, langen, fächerig gruppirten Nadeln. Dieses schöne Salz ist nicht ganz leicht löslich in Wasser. Es wurde erhalten durch Kochen der reinen Säure mit kohlensaurem Calcium und Wasser.

0,9975 g. verloren bei 170 = 0,145 g. Wasser = 14,54 %.

0,59 g. verloren bei 160° 0,085 g. Wasser = 14,4 %.

0,322 g. wasserfreies Salz gaben 0,114 g. SO^4Ca = 0,0335 g. Ca = 10,4 %.

Berechnet.			Gefunden.
$(C^6H^3ClNO^2O)^2 = 345{,}0.$			
	Ca	40,0 = 10,39.	10,4
		385,0	
	$4H^2O$	72 = 15,75.	14,54.
		457	14,41.

Metachlororthonitrophenol-Baryum
$(C^6H^3ClNO^2O)^2Ba + 7H^2O$

krystallisirt aus heissem Wasser in dunkelgelben, glänzenden langen Nadeln. Ist in heissem Wasser leicht löslich.

Es wurde dargestellt wie das Calciumsalz.

1,3575 g. verloren bei 170° 0,2775 g. Wasser = 20,44 %.

1,3435 g. verloren bei 175° 0,2745 g. Wasser = 20,43 %.

0,5525 g. wasserfreies Salz gaben 0,2645 g. SO4 Ba = 0,1555 Ba = 28,14 %.

Berechnet.		Gefunden.
$(C^6H^3ClNO^2O)^2$	= 345.	
Ba	137 = 28,42.	28,14.
	482	
$7H^2O$	126 = 20,72.	20,44. / 20,43.
	608.	

Metachlororthonitrophenol-Silber
$C^6H^3ClNO^2OAg$

krystallisirt aus heissem Wasser in kupferbraunen, fächerig gruppirten blätterartigen Nadeln; ist sckwer löslich in Wasser und wurde dargestellt durch Fällen einer wässerigen Lösung des Baryumsalzes mit salpetersaurem Silber und Umkrystallisiren des Niederschlags aus heissem Wasser.

0,436 g. verloren bei 120° 0,004 g. Wasser und gaben 0,219 g. AgCl = 0,1648 Ag = 38,15 %.

Berechnet.		Gefunden.
$C^6H^3ClNO^2O$	= 275,5.	
Ag	108,0 = 38,54.	38,15.
	280,5.	

Chlorwasserstoff-Metachlororthoamidophenol

wurde erhalten durch Reduction des Metachlororthonitrophenols mit der berechneten Menge Zinn und Salzsäure; das Zinn wurde aus der verdünnten Lösung durch Schwefelwasserstoff entfernt, und die Lösung durch Verdampfen zum Krystallisiren gebracht.

Es ist leicht löslich in Wasser und krystallisirt daraus in weissen Nadeln.

Metachlordinitrophenol
$C^6H^3Cl(NO^2)^2O$.

Zur Ueberführung in die Dinitroverbindung trug ich Metachlorphenol tropfenweise in Salpetersäure von 1,36 sp. G.

Die Einwirkung der Salpetersäure war gewaltig. Jeder einfallende Tropfen Chlorphenol verursachte Zischen und Dampfbildung und sank als rothes Oel in der Salpetersäure unter, erhärtete nach einiger Zeit zu einer gelben, lockeren Krystallmasse, die sich dann auf die Oberfläche der Flüssigkeit hob.

Die Krystallmasse wurde gesammelt, gewaschen und durch Kochen mit kohlensaurem Baryum in das Baryumsalz verwandelt.

Ein Theil dieses Baryumsalzes wurde mit Salzsäure zersetzt und die abgeschiedene, gewaschene und getrocknete Säure aus Chloroform umkrystallisirt.

Das Metachlordinitrophenol krystallisirt aus Chloroform in den so characteristischen irregulären sechsseitigen Tafeln, die bei 111° schmelzen.

Es ist identisch mit dem zuerst von Faust und Saame*) beschriebenen β Chlordinitrophenol. Dann erhielt Faust**) dies Chlordinitrophenol wieder

---

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. 7 Suppl. Bd. 196.

**) Zeitschrift f. Chemie 1871, 339.

a) durch Einführen von 1 Atom Chlor in Dinitrophenol von 114° Schmelzpunkt, ferner

b) durch Reduction der Pikrinsäure zu Amidodinitrophenol, Verwandlung dieses in Diazodinitrophenol und Kochen des Letzteren mit Salzsäure und

c) durch Nitriren von einem Gemenge von Meta- und Para-Sulfodichlorphenol neben andern Chlornitrophenolen.

Später stellte Armstrong*) dies Metachlordinitrophenol dar:

a) durch Einführen von Chlor in Dinitrophenol von 114° Schmelzpunkt bei Gegenwart von Antimonpentachlorid,

b) durch Nitriren von Dichlorphenolparasulfosäure,

c) durch weiteres vorsichtiges Nitriren von Orthonitrodichlorphenol Schmelzpunkt 125° und

d) durch Nitriron von Orthonitrochlorphenol.

Metachlordinitrophenol-Baryum

$$(C^6H^2(NO^2)^2ClO)^2Ba + 9 - 10H^2O$$

krystallisirt aus heissem Wasser in kurzen gelben Prismen, die nach dem Austreiben des Krystallwassers ziegelroth werden.

Dies Salz ist zuerst von Faust und Saame (l. c.) als mit 9 Molekülen Wasser krystallisirend beschrieben worden, vor kurzem von Armstrong (l. c.) als mit $9^1/_2$ Molekülen; in Wirklichkeit scheint es mit 10 Molekülen Wasser zu krystallisiren und etwas davon leicht an der Luft zu verlieren. Ich erhielt wenigstens bei vielen Analysen Zahlen, die für 9 bis 10 Moleküle Wasser sprechen.

1) 1,014 g. verloren boi 150° 0,235 g. Wasser = 23,17 %.

0,42 g. wasserfreies Salz gaben 0,17 SO^4Ba = 0,0999 Ba = 23,79 %.

*) Chem. Soc. J. 10, 12; Zeitschr. f. Chom. 1871, 516—522, 590—592, 677—679; Chem. Soc. J. (2) 9, 1112 und 10, 93.

2) 0,307 g. verloren bei 150° 0,007 g. Wasser = 23,13 %.

3) 1,093 g. verloren bei 150° 0,251 g. Wasser = 22,96 %.

4) 1,0725 g. verloren bei 160° 0,252 g. Wasser = 23,49 %.

0,3075 g. wasserfreies Salz gaben 0,125 g. SO^4Ba = 0,0737 Ba = 23,96 %.

5) 1,163 g. verloren bei 160° 0,277 g. Wasser = 23,82 %.

6) 1,542 g. verloren bei 170° 0,362 g. Wasser = 23,47 %.

Berechnet.		Gefunden.					
$(C^6H^2(NO^2)^2ClO)^2$	435.	1.	2.	3.	4.	5.	6.
Ba	137 = 23,95.	23,79.			23,96.		
	572.						
$9\ H^2O$	162 = 22,07.						
	734.						
$9\frac{1}{2}H^2O$ (572 + 171) = 743	= 23,01.	23,17.	23,13.	22,96.	23,49.	23,82.	23,47.
$10\ H^2O$ (572 + 180) = 752	= 24,07.						

Zweimal erhielt ich dies Baryumsalz auch in dicken, schweren, gelben Prismen.

1,451 g. davon verloren bei 160° 0,21 g. Wasser = 14,47 %.

0,359 g. wasserfreies Salz gaben 0,146 g. SO^4Ba = 0,0858 Ba = 23,62 %.

Die Zusammensetzung passt für $5\frac{1}{2}$ Moleküle Krystallwasser.

Beim Umkrystallisiren aus heissem Wasser erhielt ich wieder das gewöhnliche Baryumsalz mit 9 — 10 Mol. Wasser.

Versetzt man eine Lösung des Metachlordinitrophenols in wässerigen Ammoniak mit einer wässerigen Lösung von Chlorbaryum, so fällt ein schwerlösliches, in kurzen, blassgelben Nadeln krystallisirendes Ammondoppelsalz heraus, welches nach der Formel

$(C^6H^2Cl(NO^2)^2O)^2Ba + 2C^6H^2Cl(NO^2)^2ONH^4 + 12H^2O$ zusammengesetzt zu sein scheint.

0,639 g. dieses Ammondoppelsalzes verloren bei 120° 0,115 g. Wasser = 17,99 %.

0,524 g. so getrockneten Salzes gaben 0,112 g. SO^4Ba = 0,0658 g. Ba = 12,56 %.

Berechnet.		Gefunden.
Ba	13,13.	12,56.
$12H^2O$	17,16.	17,99.

Erhitzt man dieses auf 140 bis 160°, so sublimiren gelbe Nadeln unter dem Deckel des Tiegels, die wahrscheinlich das betreffende Ammonsalz oder auch die reine Säure sind.

Schwefelsaures Metachloramidonitrophenol.
$(C^6H^3ClNO^2NH^2O)^2SO^4H^2$.

Diese Amidoverbindung wurde erhalten durch Reduction einer heissen alkoholischen Lösung von Metachlordinitrophenol und überschüssigem Ammoniak durch längeres Einleiten von Schwefelwasserstoff, Verdampfen des Gemisches im Wasserbade zur Trockne und Auskochen des trocknen Rückstandes mit Wasser und etwas Schwefelsäure.

Aus ihrer übersättigten wässerigen Lösung krystallisirt diese schwefelsaure Amidoverbindung in gelblichen, glänzenden Blättern, die in Wasser ziemlich löslich sind.

Beim Kochen mit viel Wasser schien diese Verbindung zu zerfallen in Schwefelsäure und in die freie Amidoverbindung, denn sie wird hierbei ungewöhnlich schwer löslich und dunkler; die dunkle Farbe verschwindet auf Zusatz von etwas Schwefelsäure sogleich.

Diese Verbindung färbt die Haut und das Papier intensiv braun.

0,56 g. verloren bei 110° unter Flüssigwerden 0,003 g. an Gewicht.

Salzsaures Metachloramidonitrophenol

$C^6H^3ClNO^2NH^2OHCl$

wurde erhalten wie die schwefelsaure Verbindung, nur wurde zum Auskochen obigen trocknen Rückstandes Salzsäure anstatt Schwefelsäure angewandt.

Diese salzsaure Verbindung ist leicht löslich in Wasser und krystallisirt aus ihrer übersättigten wässrigen Lösung in gelblichen kurzen Nadeln. Sie färbt die Haut ebenfalls intensiv braun.

0,979 g. verloren bei 110° 0,021 g. Wasser = 2,14 % und gaben beim Ausfällen mit Silberlösung 0,533 g. AgCl = 0,1355 ClH = 15,5 %.

Berechnet.	Gefunden.
$C^6H^3ClNH^2NO^2OHCl = ClH = 16,22$.	ClH 15,5.

Metachloramidonitrophenol-Baryum

$(C^6H^2ClNH^2NO^2O)^2Ba + 4H^2O$

wurde durch Kochen einer wässrigen Lösung der schwefelsauren Verbindung mit kohlensaurem Baryum erhalten. Bildet feine schwarze Nadeln, die im Ansehen sehr an übermangansaures Kali erinnern, sie sind leicht löslich in Wasser mit tiefbrauner Farbe.

0,766 g. verloren bei 145° 0,089 g. Wasser = 11,62%.
0,747 g. verloren bei 150° 0,087 g. Wasser = 11,65%.
0,677 g. wasserfreies Salz gaben 0,3005 SO^4Ba = 0,1764 g. Ba = 26,06 %.

	Berechnet.	Gefunden.
Ba	26,76.	26,06.
$4H^2O$	12,33.	11,62 u. 11,65.

Wir kennen also hiernach jetzt folgende Derivate des Metachlorphenols:

1) Metachlornitrophenol, Schmelzpunkt 70°.
2) Metachlororthonitrophenol, Schmelzpunkt 110 – 111°.

3) Metachlordinitrophenol, Schmelzpunkt 111°.

4) Metachlororthonitrochlorphenol (Seyfarth), Schmelzpunkt 125°.

Von dem Orthochlorphenol leiten sich mit Sicherheit ab:

1) Orthochlormetanitrophenol, Schmelzpunkt 86—87°.

2) Orthochlormetanitronitrophenol, Schmelzpunkt 81°.

3) Orthochlormetanitrochlorphenol, Schmelzpunkt 121—122°.

Zum Schluss will ich nicht unerwähnt lassen, dass in neuester Zeit Faust*) für das Orthonitrophenol und dem entsprechend für das bei 218° siedende Orthochlorphenol die Para-Stellung beansprucht. Ich will nicht untersuchen, wie weit diese Ansicht begründet ist, sondern bemerke nur, dass ich mich in dieser Abhandlung absichtlich jeder theoretischen Spekulation fern gehalten, nur die Thatsachen angeführt und deshalb auch die bisher übliche Bezeichnungsweise beibehalten habe.

*) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 27, 132.



